

α)

## CRYSTALLINE OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE AND PHOTOSENSITIVE MATERIAL FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

Publication number: JP62067094

Publication date: 1987-03-26

Inventor: SUZUKI TETSUYOSHI; MURAYAMA TETSUO; ONO HITOSHI; OTSUKA SHIGENORI; RIN MAMORU

Applicant: MITSUBISHI CHEM IND

Classification:

- international: G03G5/06; G03G5/06; (IPC1-7): C07F7/28; G03G5/06

- european: G03G5/06H6

Application number: JP19850205541 19850918

Priority number(s): JP19850205541 19850918

[Report a data error here](#)

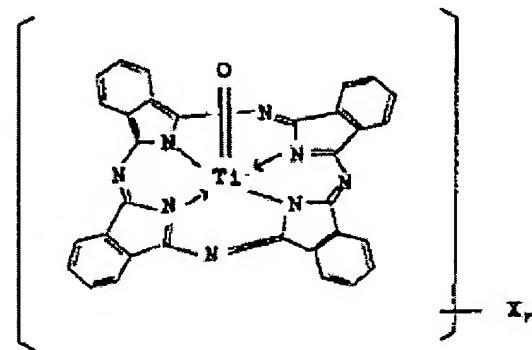
### Abstract of JP62067094

**NEW MATERIAL:** The compound having the following X-ray diffraction spectrum. Strong diffraction peaks at 9.3 deg., 10.6 deg., 13.24 $\text{o}$ , 15.1 deg., 15.7 deg., 16.1 deg., 20.8 deg., 23.3 deg., 26.3 deg. and 27.1 deg. (Bragg's angle 2theta+ or -0.2 deg.). the diffraction peak at 26.3 deg. has highest intensity. The intensity of the diffraction peaks at 4-8 deg. is <=5% of that of the 26.3 deg. peak.

**EXAMPLE:** The compound of formula.

**USE:** Photosensitive material for electrophotography. It has high sensitivity and excellent electrical characteristics.

**PREPARATION:** The objective compound can be produced e.g. by reacting 1,2-dicyanobenzene (o-phthalodinitrile) with a titanium halide in an inert solvent under heating, treating the reaction product with hot water until the pH of the washing water reaches 5-7 and heat-treating the resultant oxytitanium phthalocyanine with N-methylpyrrolidone until the intensity of the peaks at 4-8 deg. reaches the above-mentioned level.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**

(A)

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-67094

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>C 07 F 7/28  
G 03 G 5/06

識別記号

302

庁内整理番号

8018-4H  
7381-2H

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月26日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑭ 発明の名称 結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび電子写真用感光体

⑮ 特願 昭60-205541

⑯ 出願 昭60(1985)9月18日

⑰ 発明者 鈴木 哲身 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑰ 発明者 村山 徹郎 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑰ 発明者 小野 均 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑰ 発明者 大塚 重徳 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑰ 出願人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑰ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび電子写真用感光体

## 2. 特許請求の範囲

(1) X線回折スペクトルにおいて、プラック角 ( $\pm 0 \pm 0.2^\circ$ )  $9.3^\circ, 10.6^\circ, 13.2^\circ, 15.1^\circ, 15.7^\circ, 16.1^\circ, 20.5^\circ, 23.3^\circ, 26.3^\circ, 27.1^\circ$  に強い回折ピークを示し、この内プラック角  $26.3^\circ$  の回折ピークの強度が最も強く、かつ、プラック角  $4\sim8^\circ$  の回折ピークの強度がプラック角  $26.3^\circ$  の回折ピークの強度に対してより多く以下の強度であることを特徴とする結晶型オキシチタニウムフタロシアニン。

(2) 少くともオキシチタニウムフタロシアニンがペインダーポリマー中に分散した電荷発生層と、電荷移動層が積層した感光層を有する電子写真用感光体において、

オキシチタニウムフタロシアニンが、そのX

線回折スペクトルにおいて、プラック角 ( $\pm 0 \pm 0.2^\circ$ )  $9.3^\circ, 10.6^\circ, 13.2^\circ, 15.1^\circ, 15.7^\circ, 16.1^\circ, 20.5^\circ, 23.3^\circ, 26.3^\circ, 27.1^\circ$  に強い回折ピークを示し、この内プラック角  $26.3^\circ$  の回折ピークの強度が最も強く、かつ、プラック角  $4\sim8^\circ$  の回折ピークの強度がプラック角  $26.3^\circ$  の回折ピークの強度に対してより多く以下の強度であることを特徴とする電子写真用感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、特定の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニン及び該化合物を電荷発生層に用いた電子写真用感光体に関する。

## &lt;従来の技術&gt;

従来から、フタロシアニン類、金属フタロシアニン類は、良好な光導電性を示し、例えば電子写真用感光体などに使用されている。

また、近年、従来の白色光のかわりにレーザー光を光源とし、高選択、高画質、ノンインバ

クト化をメリットとしたレーザービームプリンター等が広く普及するに至り、その要求に耐えうる感光体の開発が盛んである。

特にレーザー光の中でも近年進展が著しい半導体レーザーを光源とする方式が種々試みられており、この場合、該光源の波長は約100 nm前後であることから約100 nm前後の長波長光に対し高感度な特性を有する感光体が強く望まれている。

この要求を満す有機系の光導電性材料としては、スクアリック酸メチル系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素、チアビリリウム系色素、ポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素等が知られている。

これらのうち、スクアリック酸メチル系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素、チアビリリウム系色素は、分光感度の長波長化が比較的容易ではあるが、繰返し使用する様な実用上の安定性に欠けており、ポリアゾ系色素は、吸収の長波長化が困難であり、かつ製造面で、工程

型の結晶型であつて、その製造が困難であり、又、安定した品質のものが得にくいという欠点がある。一方、 $\alpha$ 型銅フタロシアニンは、 $\alpha$ や $\beta$ 型銅フタロシアニンに比べれば分光感度は長波長に伸びているが、約100 nmでは感度が約10 nmに比べ急激に低下しており、発振波長に振れのある現在の半導体レーザー用には使いにくい性能となつている。このため、多くの金属フタロシアニンが検討され、オキシバナジルフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニン、クロルガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、などが、半導体レーザーの様な近赤外光に対しても高感度なフタロシアニン類として報告されている。

しかし、これらのフタロシアニンを複写機やプリンター用の電子写真用感光体の電荷発生材料として用いるには、感度だけでなく、多くの要求性能を満足しなければならない。

が長く、かつ不純物の分離が難しいなどの難点がある。

一方、フタロシアニン系色素は、600 nm以上の長波長域に吸収ピークを有し、中心金属や、結晶型により、分光感度が変化し、半導体レーザーの波長域で高感度を示すものがいくつか発表されており、精力的に研究開発が行なわれている。

フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶型によつてもこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真用感光体用に選択されている例がいくつか報告されている。

無金属フタロシアニンでは $\alpha$ 型の結晶型のものが、光導電性が高く、かつ約100 nm以上にも感度があるとの報告があり、又、銅フタロシアニンでは、多くの結晶型の内 $\alpha$ 型が最も長波長域迄感度を有していると報告されている。

しかし、 $\alpha$ 型無金属フタロシアニンは準安定

電気特性としては、初期特性として、半導体レーザー光に対し感度が高いだけでなく、帯電性が良好であり、暗減衰が小さいこと、強留電位が小さいことが必要であり、さらに、これらの特性が繰返し使用により大きく変化しないことが要求される。

特に最近は、感光体の長寿命化が重視され、電気特性が繰返し使用により変化しにくいことが強く求められている。

この点ではまだ十分に満足できるものはない。電気特性は、フタロシアニンの配位金属の種類で大きく異なるが、同じ金属フタロシアニンでも結晶形による特性の差は大きい。

例えば、銅フタロシアニンでは、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 型などの結晶形の違いにより、帯電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが知られている。(浮田学:染料と染品)第24巻第6号、P.132(1979)又、結晶形により吸収スペクトルが異なることにより、分光感度も変化し、銅フタロシアニンでは $\alpha$ 型の吸収が最も長

波長側にあり、分光感度も最も長波長側に伸びている。(熊野勇夫: 電子写真学会誌第22巻、第2号、p. 111 (1984))

この様に結晶形による電気特性の違いは、無金属性フタロシアニンや、他の多くの金属フタロシアニンに関し公知であり、電気特性の良好な結晶形をいかにして作るかという点に、多くの努力がなされている。

例えば、金属性フタロシアニンの蒸着膜を直荷発生層にする例が多いが、この蒸着膜をジクロロメタンやテトラヒドロフラン等の有機溶剤に浸漬したり、溶剤蒸気にさらすことにより、結晶転移をおこさせ、電気特性を改良する例がアルミニウム、インジウム、チタニウムのフタロシアニンについて報告されている(特開昭59-158649号、特開昭59-44054号、特開昭59-49544号、特開昭59-166959号各公報参照。)。

その内、特開昭59-49544号および特開昭59-166959号公報には、電子写真用感光

して示されている。

これら、公知のオキシチタニウムフタロシアニンは、主に蒸着により、直荷発生層を形成するものであり、しかも蒸着後に蒸氣蒸気にさらして結晶転移をおこさせる操作により、ようやく実用に耐える直荷発生層を得ているが、蒸着法は直布方式に比べ、設備投資額が大きく、しかも延産性に劣るためコスト高になるので好ましくない。

そして、本発明者らの検討によれば、プラック角 $\delta$ 以下に強い回折ピークのあるオキシチタニウムフタロシアニンを使用する場合、特に、この分散液の塗布により直荷発生層を形成した感光体の性能は、必ずしも満足するものではないことが判つた。このことは、例えば、特開昭59-49544の実施例からも判る。即ち、塗布により形成した感光体は、蒸着により形成した感光体に比べて導電性が低く、残留電位は高くなり、感度は、蒸着の場合に比べ約40%低下している。

体に特定の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを使用することが報告されている。

特開昭59-49544号公報では、オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型としては、プラック角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) =  $9.2^\circ$ 、 $13.1^\circ$ 、 $20.7^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $32.1^\circ$ に強い回折ピークを与えるものが好適であると記されており、X線回折スペクトル図が示されている。このスペクトルには、この他にもいくつかのピークがあり、 $7^\circ$ から $8^\circ$ の間に、上記に次ぐ強度のピークの存在が示されている。

又、特開昭59-166959号公報では、オキシチタニウムフタロシアニンの蒸着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に1~2ヶ月間放置し、結晶形を変化させて、直荷発生層としている。

X線回折スペクトルは、ピークの数が少なく、かつ幅が広く、プラック角( $2\theta$ ) =  $7.5^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $13.0^\circ$ 、 $25.4^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $28.6^\circ$ に強い回折ピークを示すことが特徴と

この様に、オキシチタニウムフタロシアニンを用いた感光体の性能が条件により変化するのは、オキシチタニウムフタロシアニンがいくつかの結晶型を有し、しかも結晶型により電気特性が異なることによる。

従つて、電気特性の良好な結晶型の製法検討が特に必要であるが従来は、蒸着性に劣る分散液による検討が主であり、直布方式に適したオキシチタニウムフタロシアニンの結晶型の製造条件の検討は行なわれていない。

本発明者らは、上記の点に留意し、試験検討して、先に、ジクロロチタニウムフタロシアニンを熱水懸濁し、メタノールビロリドン処理して得られるオキシチタニウムフタロシアニンが直布方式に適していることを検索した(特開昭59-230952)。

かかる精製方法により得られるオキシチタニウムフタロシアニンは、従来の方法により得られるものに比べて一般に良好な電気特性を示すが、本発明者らが更に検討したところ、精製采

件により少なくとも数種類の結晶型のものが生成し、これらの結晶型間においても電気特性に差異があることを確認した。

本発明者らの検討によれば、特に、熱水懸濁の際、そのpHが5~7付近になるまで充分洗浄すること（特願昭60-12194）、更には、ヨーメルビロリドン処理をプラック角4~8°のピーク強度が一定以下になるまで充分行なうこと等によつて得られる特定のX線回折パターンを示す結晶型オキシチタニウムフタロシアニンが、特に、感度、帯電性、暗視度、残留電位等が良好で、バランスのとれた電気特性を有することを知りし、本発明を完成するに至つた。

#### <発明の目的>

本発明の目的は、半導体レーザー用の近赤外光に対し高感度で、電気特性にすぐれ、かつ製造しやすい特定の結晶形を有する金属フタロシアニンを用いて750~800nm付近の長波長光に対し高感度でかつ他の電気特性も良好なる。

オキシチタニウムフタロシアニンとしては、例えば、下記一般式[1]

オキシチタニウムフタロシアニン及び該化合物を使用する電子写真用感光体を提供しようとするとするものである。

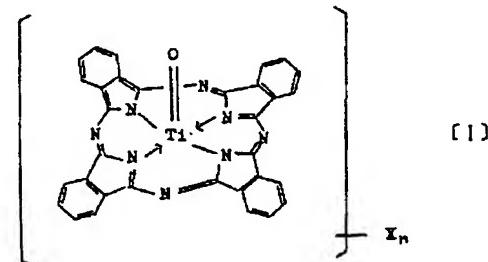
#### <発明の構成>

すなわち本発明の要旨は、

X線回折スペクトルにおいて、プラック角( $\pm 0.2^\circ$ ) $9.3^\circ, 10.6^\circ, 13.2^\circ, 15.1^\circ, 15.7^\circ, 16.1^\circ, 20.8^\circ, 23.3^\circ, 26.3^\circ, 27.1^\circ$ に強い回折ピークを示し、この内プラック角 $26.3^\circ$ の回折ピークの強度が最も強く、かつ、プラック角4~8°の回折ピークの強度がプラック角 $26.3^\circ$ の回折ピークの強度に対して5%以下の強度であることを特徴とする結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび該化合物を使用した電子写真用感光体に存する。

本発明を詳細に説明すると、

本発明のオキシチタニウムフタロシアニンは、そのX線回折スペクトルにおいて、プラック角( $\pm 0.2^\circ$ ) $=9.3^\circ, 10.6^\circ, 13.2^\circ,$

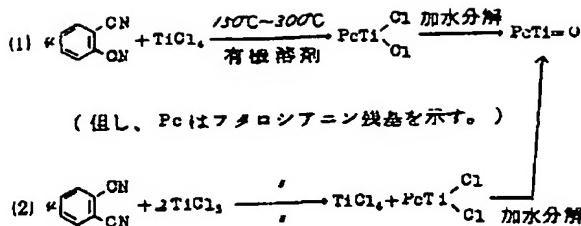


(式中、Xはハログン原子を表わし、nは0から1迄の数を表わす。)

で示されるものが挙げられる。

前記一般式[1]において、Xが塩素原子でnが0から0.5迄のものが好ましい。

本発明のオキシチタニウムフタロシアニンは、例えば1,2-ジシアノベンゼン(0-フタロジニトリル)とチタン化合物から例えば下記(1)又は(2)に示す反応式に従つて容易に合成することができる。



すなわち、1,4-ジシアノベンゼン(フタロジニトリル)とチタンのハロゲン化物を、不活性溶剤中で加熱し、反応させる。

チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタン、四臭化チタンなどを用いることができるが、四塩化チタンがコストの面で好ましい。不活性溶剤としては、トリクロロベンゼン、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $\gamma$ -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエーテル、ジアエニルメタン、ジフェニルエタン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル等が用いられる。

ことが望ましい。

この段階で得られるオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルでは、ピークが極端に広くなつておらず、塩素原子が炭素原子に置換する加水分解反応により、結晶配列に乱れが生じていることを示している。このオキシチタニウムフタロシアニンをキノリン、 $\alpha$ -クロロナフタリン、 $\beta$ -メチルピロリドン等の有機溶剤、好ましくは、 $\beta$ -メチルピロリドンで加熱処理する。

その後、反応物を100℃付近に加熱された反応溶剤で洗浄した後、室温付近で反応溶剤で洗浄し、更に、室温付近でメタノール等の不活性溶剤で洗浄した後、加熱された同不活性溶剤で洗浄すると、電気特性、特に残留電位の低いオキシチタニウムフタロシアニンが得られるので好ましい。

この有機溶剤処理は、通常100~180℃好ましくは、130~170℃で行ない、オキシチタニウムフタロシアニンに対し、等量から

一テル等の反応に不活性な高沸点有機溶剤が好ましく、フタロシアニン類の合成反応の溶剤としてよく用いられるキノリンの様な堿基性溶剤は電気特性の劣るI型の結晶型を与えるので好ましくない。

反応温度は通常150~300℃、特に180~250℃が好ましい。

反応後生成したジクロロチタニウムフタロシアニンを分離し、反応に用いた溶剤で洗浄し、反応時に生成した不純物や、未反応の試料を除去する。

次に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類や、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類等の不活性溶剤で、洗浄し反応に用いた溶剤を除去する。

次いで得られたジクロロチタニウムフタロシアニンは、热水で処理することにより、オキシチタニウムフタロシアニンとなる。热水処理は、洗液のpHが約5~7になるまで繰返し行なう

100質量倍、好ましくは5~20質量倍の溶剤を用いて行なう。

热水処理後のオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折ピークのプラット角 $\delta$ 以下に未だある程度の強度の回折ピークがある場合は、この有機溶剤により、更に必要あれば前記不活性溶剤により、本発明で特定する回折ピーク強度となるまで繰返し充分処理する。

かくして、本発明の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを得ることができる。

本発明の感光体につき、更に詳細に説明すると、本発明の感光体は、電荷発生層と電荷移動層が積層された複層型感光体であり、少なくとも、導電性支持体と電荷発生層、電荷移動層から成る。電荷発生層と電荷移動層は、通常は、電荷発生層の上に電荷移動層が積層された構成をとるが、逆の構成でもよい。

又、これらの他に、接層層、ブロッキング層等の中間層や、保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を設けててもよい。導電性支

持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。具体的には例えばアルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属板のラミネート物、基材物が挙げられる。更に、金属性粉末、カーボンブラック、ヨウ化鉄、高分子電解質等の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属性粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となつたプラスチックのシートやドラムが挙げられる。又、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。これらの導電性支持体上に形成する電荷発生層は、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン粒子とバインダーポリマーおよび必要に応じ有機光触電性化合物、色素、電子吸引性化合物等を溶剤に溶解あるいは分散して得られる塗布液を塗布乾燥して得られる。バ

ニルカルバゾール、ポリスチリルアントラセンの様な側鎖に複素環化合物や結合多環芳香族化合物を側鎖に有する高分子化合物、低分子化合物としては、ビラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール等の複素環化合物、トリフェニルメタンの様なトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミンの様なトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、リーフェニルカルバゾール誘導体、ステルベン誘導体、ヒドロゾン化合物などが挙げられ、特に、直換アミノ基やアルコキシ基の様な電子供与性基、あるいは、これらの直換基を有する芳香族環基が直換した電子供与性の大きい化合物が挙げられる。さらに、電荷移動層には必要に応じバインダーポリマーが用いられる。バインダーポリマーとしては、上記キャリヤー移動媒体との相溶性が良く、塗膜形成後にキャリヤー移動媒体が結晶化したり、相分離することのないポリマーが好ましく、それらの例としては、ステレン、

インダーとしては、ステレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の直合体および共直合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエスチル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエスチル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。オキシチタニウムフタロシアニンとバインダーポリマーとの割合は、特に制限はないが、一般には、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対し、5~500重量部、好ましくは、20~300重量部のバインダーポリマーを使用する。

電荷発生層の膜厚は、0.05~5 μm、好ましくは0.1~2 μmになる様にする。

電荷発生層から電荷キャリヤーが注入される。電荷移動層は、キャリヤーの注入効率と移動効率の高いキャリヤー移動媒体を含有する。

キャリヤー移動媒体としては、ポリーニーピ

酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化合物の直合体および共直合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエスチル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロースエスチル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。キャリヤー移動媒体が高分子化合物の場合は、特にバインダーポリマーを用いなくてもよいが、可とう性の改良等で混合することも行なわれる。低分子化合物の場合は、成膜性のため、バインダーポリマーが用いられ、その使用量は、通常キャリヤー移動媒体100重量部に対し50~3000重量部、好ましくは20~1000重量部の範囲である。電荷移動層にはこの他に、塗膜の機械的強度や、耐久性向上のための種々の添加剤を用いることができる。

この様な添加剤としては、周知の可塑剤や、種々の安定剤、流动性付与剤、架橋剤等が挙げ

られる。

#### [発明の効果]

この点にして得られる本発明の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンをバインダーポリマー中に分散した電荷発生層を有する電子写真用感光体は高感度で、残留電位が低く帶電性が高く、かつ、擦過による変動が小さく、特に、画像密度に影響する帯電安定性が良好であることから、高耐久性感光体として用いることができる。又 $250\text{--}800\text{ nm}$ の領域の感度が高いことから、特に半導体レーザプリンタ用感光体に適している。

#### [実施例]

以下に実施例、比較例、および応用例をあげて本発明を更に具体的に説明する。

##### 製造例1

フタロジニトリルタクタクをエークロロナフタレン $250\text{ ml}$ 中に加え、次に塩素雰囲気下で四塩化チタン $2.2\text{ g}$ を滴下する。滴下後昇温し、搅拌しながら $200\text{--}220^\circ\text{C}$ で3時間反応させた。

##### 元素分析値 (C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>N, TiO<sub>2</sub>)

	C	H	N	O <sub>1</sub>	灰分 (TiO <sub>2</sub> として)
計算値(%)	66.68	3.50	19.44	0.	13.86
実測値(%)	66.35	3.00	19.42	0.49	13.80

このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを図-1に示す。

図-1から明らかな様に、プラック角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )で $4^\circ$ から $8^\circ$ にはピークはなく、 $9.3^\circ$ 、 $10.6^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $15.7^\circ$ 、 $16.1^\circ$ 、 $20.8^\circ$ 、 $23.3^\circ$ 、 $26.3^\circ$ 、 $27.1^\circ$ に強い回折ピークがあり、この内、 $26.3^\circ$ のピークが最も強い。この結晶型をI型とする。

この結晶型が製造工程で生じたことを示すために、途中の段階のサンプルのX線回折スペクトルを測定した。

図-2は、熱水懸洗後のサンプル(I型)のスペクトルである。

図-2では、 $27.3^\circ$ に鋭いピークを示すが、他のピークは幅広いピークとなり、加水分解反

せた後、放冷し、 $100\text{--}130^\circ\text{C}$ で熱懸洗<sup>時</sup>過し、 $100^\circ\text{C}$ に加熱したエークロロナフタレン $200\text{ ml}$ で洗浄した。得られた粗ケーキを、エークロロナフタレン $300\text{ ml}$ 、次にメタノール $300\text{ ml}$ で室温にて懸洗し、さらに、メタノール $800\text{ ml}$ で1時間熱懸洗を数回行ない、得られたケーキを水 $200\text{ ml}$ 中に懸濁させ、2時間熱懸洗を行なつた。

炉板のpHは1以下であつた。熱水懸洗を炉板のpHが6~7になるまで繰返した。その後、N-メチルピロリドン(三共化成工業社製) $200\text{ ml}$ 中、 $140\text{--}145^\circ\text{C}$ で2時間熱懸洗を行ない、この操作を4回行なつた。

次いで、メタノール $800\text{ ml}$ で2回熱懸洗を行なつた。収量は $26.6\text{ g}$ であつた。

得られたオキシチタニウムフタロシアニンの元素分析値は次のとおりであつた。

応により、結晶性が乱れたことを示している。

この結晶の状態がN-メチルピロリドンの熱懸洗により、分子の再配列をして、図-1に示される様に、図-2にはなかつた $26.3^\circ$ のピークが最も強いピークとなり、図-2に見られた $27.3^\circ$ にある幅広いピークが消失しがた本発明の結晶型であるI型に変化した。

次に、これらのオキシチタニウムフタロシアニンの吸収スペクトルを測定するために、前述する実施例1の方法によりオキシチタニウムフタロシアニンの分散液を調製し、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚のポリエチルフィルムに塗布、乾燥しオキシチタニウムフタロシアニン顕料の分散脂を形成し、吸収スペクトルを測定した。

I型の結晶型の吸収スペクトルを図-3に、II型の結晶型の吸収スペクトルを図-4に示す。

##### 製造例2

製造例1において、反応温度を $220^\circ\text{C}$ にして、3時間反応させた以外は、製造例1と同様にして、オキシチタニウムフタロシアニンを

造した。このサンプルのX線回折スペクトルを測定した所、図-5に示す様に、製造例1のサンプル(図-1)とほぼ同じスペクトルが得られた。ただし、 $2\theta = 6.7^\circ$ 、 $7.6^\circ$ に弱いピークが観測された。これらのピーク強度は最強ピークの $26.3^\circ$ のピーク強度に対し、それぞれ $1.4\%$ 、 $2.6\%$ の比であつた。

#### 製造例3

製造例1と同様にして熱水処理してI型の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。このオキシチタニウムフタロシアニン $\alpha$ をキノリン $100\text{ ml}$ 中、 $140\text{--}145^\circ\text{C}$ の温度で2時間熱懸濁した。この操作を2回行なつた。更にメタノール中、 $60\text{--}65^\circ\text{C}$ で1時間の熱懸濁を2回行なつた。

得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを図-6に示した。この結晶型はI型と同様のスペクトルを示す。ブリッジ角 $6.7^\circ$ 、 $7.6^\circ$ に弱いピークがみられる。これらのピークの $26.3^\circ$ のピークに対する強

度比は夫々 $1.3\%$ 、 $2.0\%$ であつた。

#### 製造例4(比較例)

フタロジニトリル $\alpha$ をエークロロナフタルエン $250\text{ ml}$ 中に仕込み、加熱溶解した後、四塩化チタン $10\text{ ml}$ を滴下し、 $150^\circ\text{C}$ で30分間搅拌を行ない、次いで徐々に昇温し、 $220^\circ\text{C}$ で2時間加熱搅拌を行なつた。その後、搅拌をしながら放冷し、反応系の温度が $100^\circ\text{C}$ 以下に下った時点で熱伊達し、次いでメタノール熱懸濁、熱水洗浄懸濁(伊液のpHは7以下であつた)を各1回行なつた後、ドーメチルビロリドンにより $120^\circ\text{C}$ で1時間熱懸濁を行ない、熱伊達後、メタノールで熱懸濁し伊達した後、減圧乾燥により、青色粉末のオキシチタニウムフタロシアニン $\alpha$ を得た。

この化合物の元素分析値は以下の通りであつた。

#### 元素分析値( $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{TlO}$ )

	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
計算値	46.68	2.80	19.44	-
実測値	46.49	3.02	19.35	0.65

またX線回折スペクトルを図-7に示した。ブリッジ角 $7.0^\circ$ 、 $7.6^\circ$ に回折ピークが見られる。これらのピークの $26.3^\circ$ に対する強度比は夫々 $10.7\%$ 、 $23.4\%$ であつた。

#### 実施例1

製造例1で製造したオキシチタニウムフタロシアニン $0.4\text{ g}$ 、ホリビニルブチラール $0.2\text{ g}$ をドーメトキシーダーメチル-2-ベンタノン $30\text{ ml}$ と共に、サンドクラインダーで分散し、この分散液をポリエステルフィルム上に蒸着したアルミ蒸着層の上にフィルムアブリケーターにより乾燥膜厚が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ となる様に塗布、乾燥し、電荷発生層を形成した。

この電荷発生層の上に、 $\text{N,N'-ジエチルアミノベンズメアルテヒドジフェニルヒドラゾン}$

90部とポリカーボネート樹脂(三井化成工業社製、ノバレックス7025A)100部から成る膜厚 $17.5\text{ }\mu\text{m}$ の電荷移動層を積層し、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

この感光体の感度として半滅滅光量( $E_{1/2}$ )を静電複写紙試験装置(川口電機製作所製モデルSP-422)により測定した。すなわち、暗所でコロナ電流が $22\text{ }\mu\text{A}$ になる様に設定した印加電圧によるコロナ放電により感光体を負帯し、次いで $5\text{ lux}$ の照度の白色光により露光し、露光電位が $-450\text{ V}$ から $-225\text{ V}$ に半滅するに要した露光量( $E_{1/2}$ )を求めた所、 $0.57\text{ lux}\cdot\text{sec}$ であつた。このときの感光体の帯電圧(初期の表面電位)は $-746\text{ V}$ 、暗滅電圧は $23\text{ V/sec}$ 、露光 $1\text{ 秒}$ 後の表面電位(残留電位)は $-5\text{ V}$ であつた。次に、この感光体を帯電後、暗滅 $0.4\text{ 秒}$ 、 $400\text{ lux}$ の白色光を $2.0\text{ 秒}$ 露光するサイクルにより露出し特性の評価を行なつた。 $2000$ 回繰返し後の帯電圧は、初期の $95\%$ 、残留電位は $-9\text{ V}$ であつた。

## 実施例2

実施例1の電荷移動層において、 $\alpha-N,N-$ ジエチルベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾンの代りに、ヨーメテル-3-カルバゾールカルバルデヒドジフェニルヒドラゾンフロ部とアーニトロベンゾイルオキシベンザルマロノニトリルユ部を用い、膜厚を $1.3 \mu\text{m}$ とする他は実施例1と同様にして熱層型感光層を有する感光体を得た。この感光体の初期の感度は $0.65 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ 、帯電圧は $-618\text{V}$ 、暗減衰は $1.0 \text{ V/sec}$ 、残留電位は $-118\text{V}$ であつた。又、コロナ電流 $5.0 \mu\text{A}$ の条件での帯電圧は $-963\text{V}$ であつた。

2000回繰返し後の帯電圧は初期の $100.5\%$ もほとんど変動がなく、きわめて安定していた。残留電位は $-35\text{V}$ であつた。半減時間として、表面電位が $-400\text{V}$ から $-200\text{V}$ に半減するに要する露光量を測定した所、初期で $0.60 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ 、2000回後で $0.61 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ とはほとんど変動がなかつた。

タロシアニンの代りに、製造例2で製造したオキシチタニウムフタロシアニンを用いる他は実施例2と同様にして感光体を作製した。

この感光体の初期の感度は $0.69 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ 、帯電圧は $-605\text{V}$ 、暗減衰は $1.2\text{V/sec}$ 、残留電位は $-21\text{V}$ であつた。又コロナ電流 $5.0 \mu\text{A}$ の条件での帯電圧は $-930\text{V}$ であつた。

2000回繰返し後の帯電圧は初期の $100.3\%$ もほとんど一定であり、残留電位は $-40\text{V}$ であつた。

この他に、本実施例のオキシチタニウムフタロシアニンはX線回折スペクトルで $4.7^\circ$ 、 $7.6^\circ$ などく弱い回折ピークが観測されているが、電気特性には大きな影響がなく、感光体作製時のロット振れの範囲内の変動しか示さず、きわめて良好な性能を示した。

## 実施例4

実施例2において用いたオキシチタニウムフタロシアニンの代りに、製造例3で製造したオキシチタニウムフタロシアニンを用いる他は、

通常ポリュロム回折格子形強力モノクロメータにて分光した光で露光して分光感度を測定した。図-8に測定した分光感度曲線を示す。図-8の縦軸は感度として半減時間の逆数を、横軸は波長を示す。図-8から明らかに、 $250 \sim 800 \text{ nm}$  の半導体レーザ光領域では、波長同じ感度であり、半導体レーザのロット振れや偏光による発振波長の変動に対しても感度は安定していることを示している。

$800 \text{ nm}$  の光に対する半減時間は $0.39 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ときわめて高感度である。

この様に、本発明の結晶型(I型)のオキシチタニウムフタロシアニンは、帶電性が良好であり、暗減衰、残留電位が小さく、 $250 \sim 800 \text{ nm}$  の半導体レーザ光領域で高感度ある。しかも、繰返し使用によつても帯電圧がほとんど変動せず、きわめて安定していることがわかつた。

## 実施例3

実施例2において用いたオキシチタニウムフ

実施例2と同様にして感光体を作製した。

この感光体の初期の感度は $0.27 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ 、帯電圧は $-595\text{V}$ 、暗減衰は $1.3\text{V/sec}$ 、残留電位は $-27\text{V}$ であつた。

2000回繰返し後の帯電圧は初期の $100.0\%$ もほとんど変動がなかつた。

## 比較例1

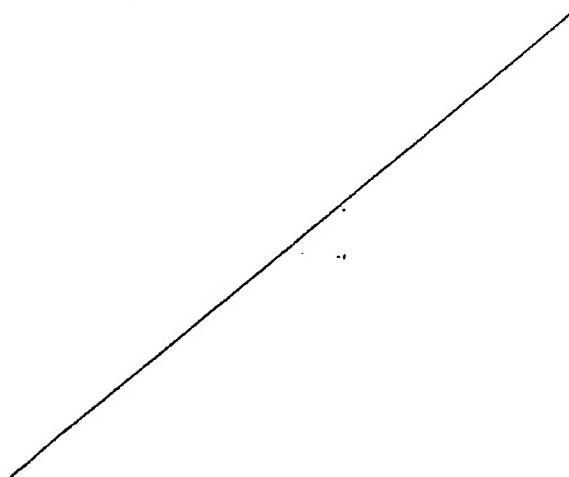
実施例3で用いたオキシチタニウムフタロシアニンの代りに、製造例1で得られたII型の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを用いて感光体を作製し、電気特性を測定した。これらの結果を表1に示す。

表から明らかに、本発明の結晶型であるI型に比べ、II型は帯電圧が低く、しかも暗減衰や残留電位も大きい。さらに、印加電圧(コロナ電流)を高くしても帯電圧の上昇率が小さく、飽和電圧が低いことを示している。

帯電圧の安定性は感光体の耐久性に大きく影響する。実用化できるレベルは、この評価で $90\%$ 以上のものと考えられ、比較例のサンプ

ルは実用化するには不十分である。

この様に、本発明の電子写真用感光体は特定の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニン分散層を基底発生層とすることにより、帯電性が良好で、高感度であり、暗減衰、残留電位が小さく、特に繰返し安定性にすぐれたり、耐久性のある感光体であり、特に半導体レーザ用感光体に適している。



#### 比較例2

実施例1において、製造例1で製造したオキシチタニウムフタロシアニンの代りに製造例4で製造したオキシチタニウムフタロシアニンを使用するほかは同様にして電子写真感光体を得た。

この感光体を使用して $E_{\text{h}}$ を求めたところ $1.0 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ であった。また、このときの帯電圧は $-5.20 \text{ V}$ 、暗減衰は $2 / \text{V} / 800$ 、露光 $1.0$ 秒後の表面電位は $-2.7 \text{ V}$ であつた。又、コロナ電流 $5.0 \mu\text{A}$ での帯電圧は $-2.70 \text{ V}$ であつた。

次に、この感光体を暗減衰後、暗減衰 $0.4$ 秒、 $400 \text{ lux}$ の白色光を $2.0$ 秒露光するサイクルに上り繰返し特性の評価を行なつた。 $2000$ 回繰返し後の帯電圧は、初期の $-5.2 \text{ V}$ 、残留電位は $-5.4 \text{ V}$ であつた。

#### 図面の簡単な説明

図-1および図-3は、製造例1で得られた本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニ

品型 (処理剤)	初期特性			繰返し特性	
	帯電圧 (V) *1	感度 (lux · sec) *1	暗減衰 (V/sec)	残留電位 (V)	帯電圧変動 (%)
実施例1	-6.8	-96.3	0.65	1.0	-1.5
比較例1	-5.0	-75.8	0.70	3.4	-2.6
					84.4

\*1 コロナ電流測定

\*2 初期の帯電圧に対する $2000$ 回後の帯電圧の割合

ンのX線回折スペクトルおよび吸収スペクトルを示す。

図-2および図-4は、製造例1における熱水懸濁後のサンプルのX線回折スペクトルおよび吸収スペクトルを示す。

図-5および図-6は、製造例2および製造例3で得られた本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを示す。

図-7は、製造例4で得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを示す。

図-8は、実施例2で得られた感光体の分光感度曲線を示す。

出願人 三井化成工業株式会社

代理人 井理士 長谷川 一

ほか1名

図 - 1

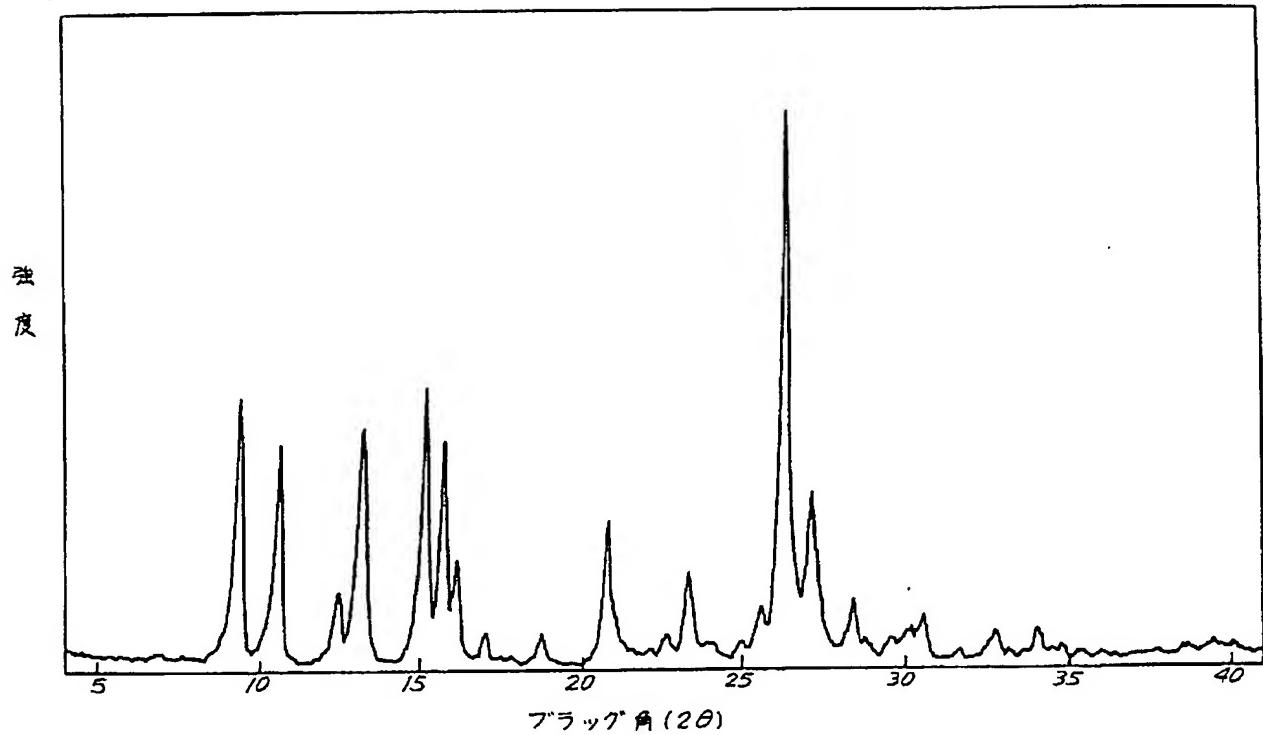


図 - 2

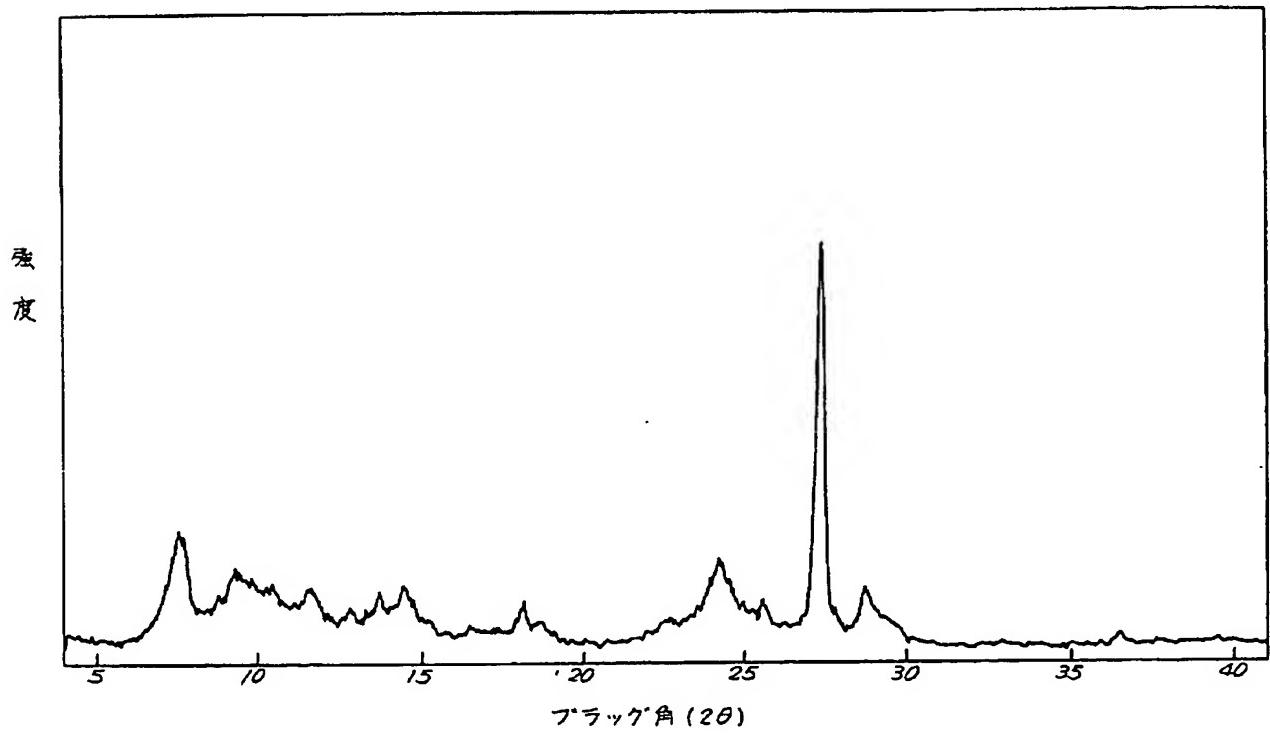


図 - 3

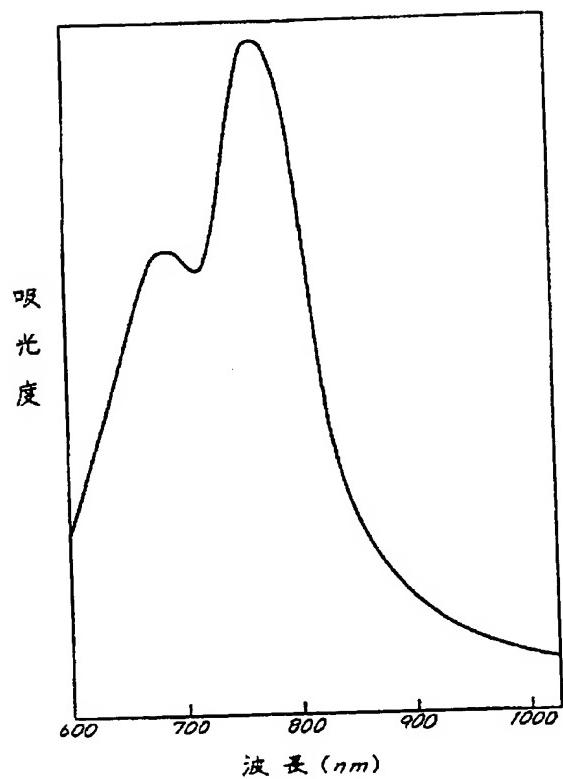


図 - 4

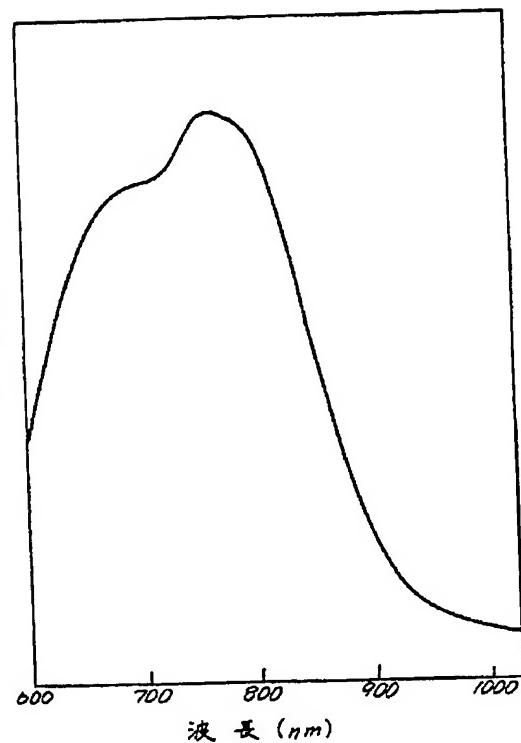


図 - 5

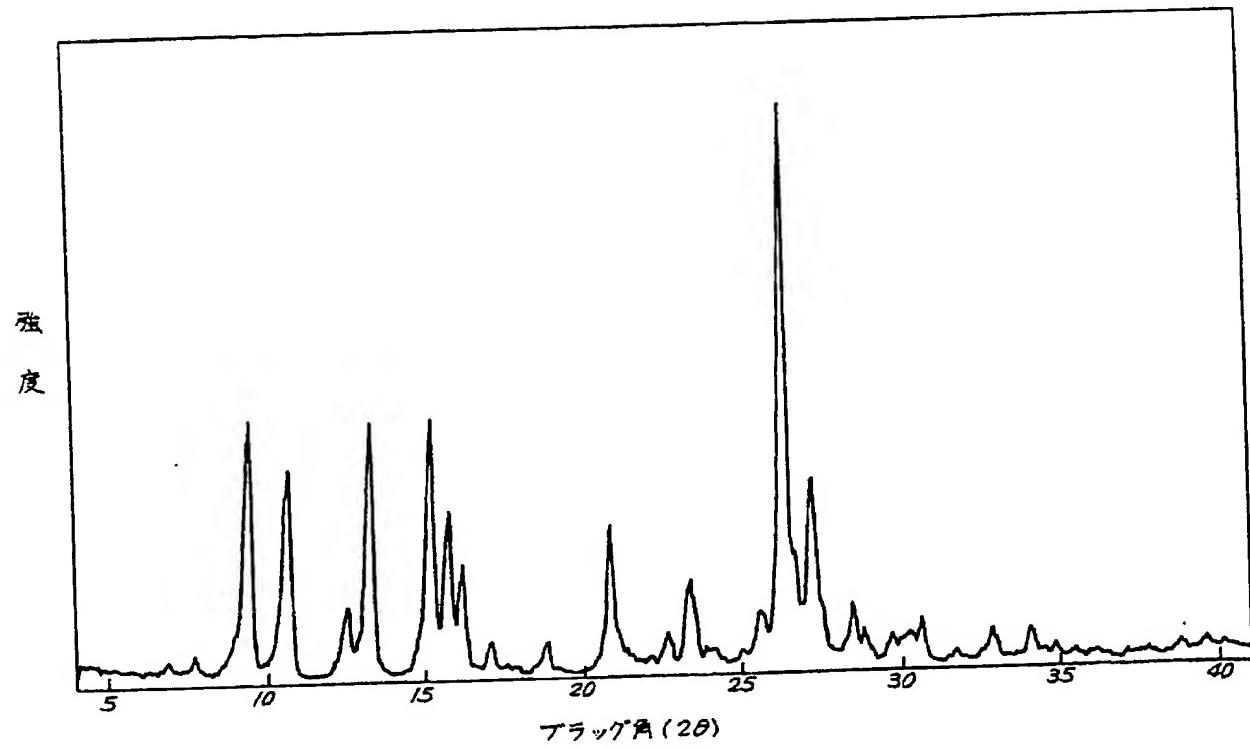


図 - 6

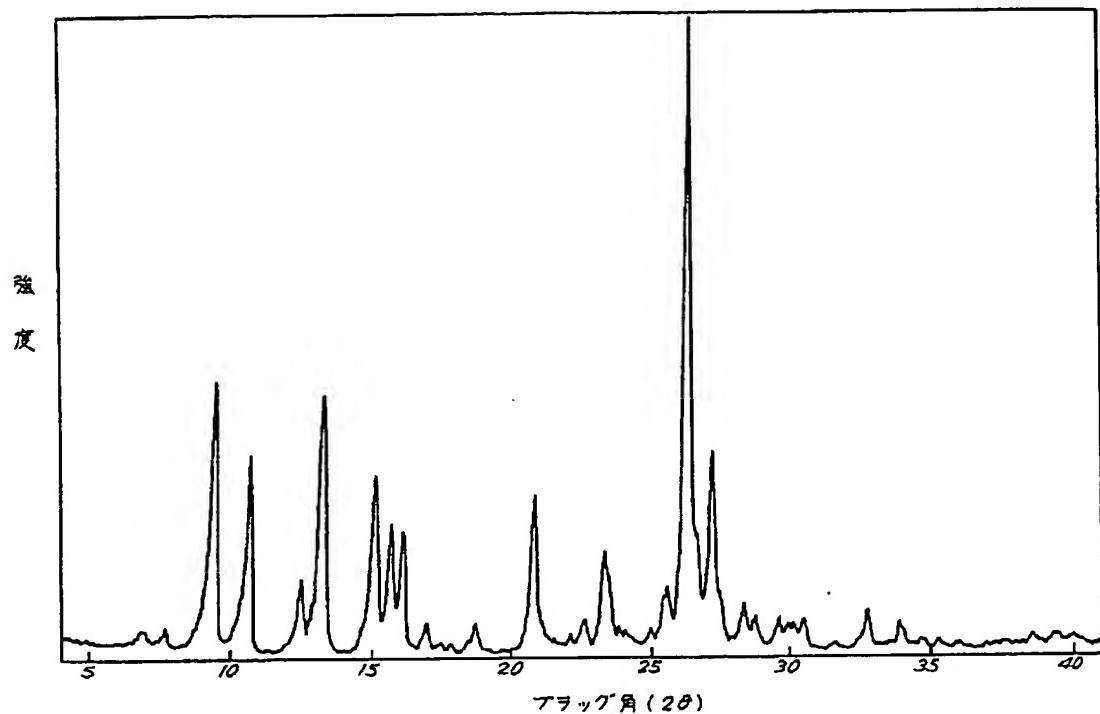


図 - 7

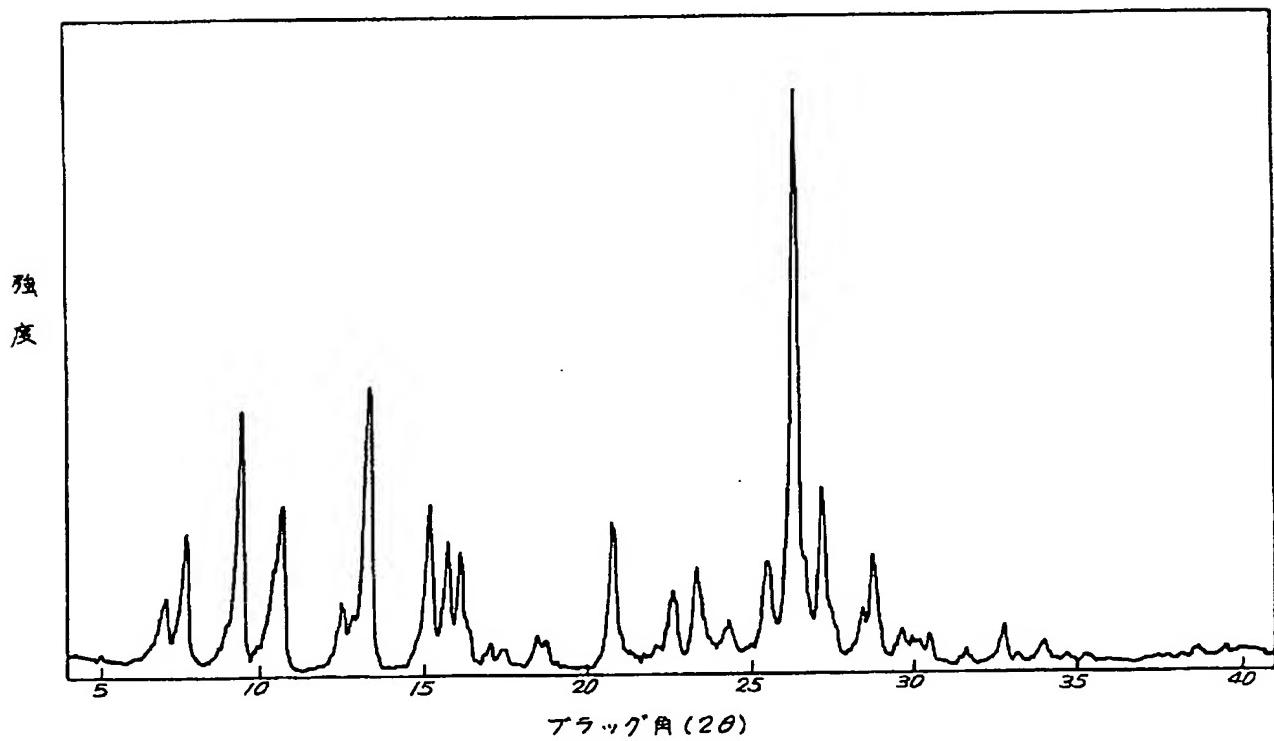
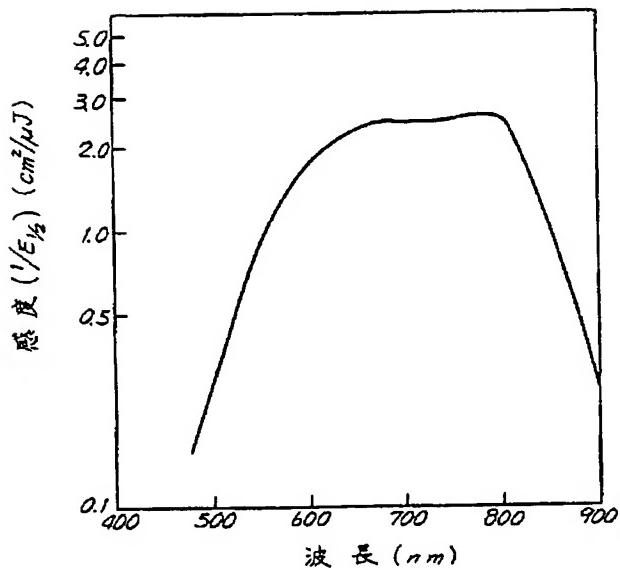


図 - 8



第1頁の続き

②発明者 謩

護 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内

手続補正記入(自発)

昭和60年11月//日

①同第17頁第3行に「熱水処理後の…」とあるのを

「有機溶剤処理後の…」と訂正する。

特許庁長官 謹

1 事件の表示

昭和60年特許願第205541号

④同第17頁第6~7行に「更に必要あれば前記不活性溶剤  
により、」とあるのを削除する。

2 発明の名称

結晶型オキシチタニウムフタロシアニン  
および電子写真用感光体

以上

3 補正をする者

事件との関係 出願人

(596) 三菱化成工業株式会社

4 代理人

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
三菱化成工業株式会社内  
☎(283) 6976  
(6806) 弁理士 長谷川 一  
(ほか 1名)

5 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

①明細書第15頁第2行に「ましく、…」とあるのを

「ましい。…」と訂正する。

②同第15頁第2~5行に「フタロシアニン類の……好まし

くない。」とあるのを削除する。

**This Page Blank (uspto)**